

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 6 月 24 日 (24.06.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/053901 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 4/12
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/015745
- (22) 国際出願日: 2003 年 12 月 9 日 (09.12.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-356545 2002 年 12 月 9 日 (09.12.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP). ナミックス株式会社 (NAMICS CORPORATION) [JP/JP]; 〒950-3131 新潟県 新潟市 濁川 3 9 9 3 番地 Niigata (JP).

(KIMURA, Takeshi) [JP/JP]; 〒004-0882 北海道 札幌市 清田区 平岡公園東 4 丁目 4-1 5 Hokkaido (JP). 高田 和 (TAKADA, Yamato) [JP/JP]; 〒061-1371 北海道 恵庭市 恵み野東 1 丁目 8-1 4 Hokkaido (JP). 駒形 道典 (KOMAGATA, Michinori) [JP/JP]; 〒950-3131 新潟県 新潟市 濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 北村 昌弘 (KITAMURA, Masahiro) [JP/JP]; 〒950-3131 新潟県 新潟市 濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP). 横山 公憲 (YOKOYAMA, Kiminori) [JP/JP]; 〒950-3131 新潟県 新潟市 濁川 3 9 9 3 番地 ナミックス株式会社内 Niigata (JP).

- (74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 1 丁目 2 2 番 1 2 号 SVAXTSビル Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

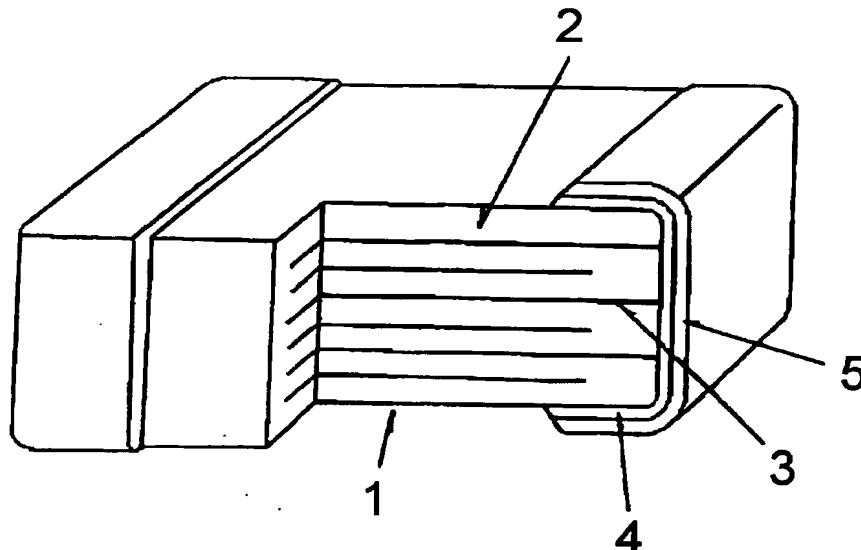
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 木村 猛

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRONIC PART WITH EXTERNAL ELECTRODE

(54) 発明の名称: 外部電極を備えた電子部品



(57) Abstract: Conventional thermosetting conductive pastes for multilayer ceramic electronic parts suffer from problems in junction properties between an internal electrode and an external electrode. A multilayer ceramic electronic part of the present invention has solved the problems, and is suitable for mounting to a substrate and plating. The multilayer ceramic electronic part is characterized by comprising an external electrode formed from a thermosetting conductive paste containing conductive particles having a high melting point, a metal powder having a melting point not higher than 300 °C and a resin.

[続葉有]



DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明は、従来の熱硬化性導電ペーストの有する内部電極と外部電極の接合性の課題を解決し、基板への実装やメッキ処理に適した積層セラミック電子部品を提供しようとするものである。高融点の導電粒子、融点が 300℃ 以下の金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極を有することを特徴とする積層セラミック電子部品。

明 細 書

外部電極を備えた電子部品

技術分野

- 5 本発明は、積層セラミック電子部品に関する。特に、基板への実装やメッキ処理に適し、高い信頼性を有する積層セラミックコンデンサ等の積層セラミック電子部品に関する。

背景技術

- 10 積層セラミック電子部品の一例である、積層セラミックコンデンサを図1に示す。ここで積層セラミックコンデンサ1の、セラミック誘電体2と内部電極3とを交互に積層したセラミック複合体の内部電極取り出し面に形成された外部電極4は、一般に焼成型導電ペースト又は熱硬化性導電ペーストを用い、以下のような方法により形成される。

- 15 第一の方法は、例えば、ビヒクルにA g、C u等の導電粒子とガラスフリットとを混合した焼成型導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極3の取り出し面に塗布し、乾燥させた後、窒素等の不活性ガス雰囲気下、500～900℃の高温で焼成することにより、外部電極4を形成する方法である。

- 20 第二の方法は、熱硬化性樹脂にA g粉末等の導電粒子を混合した熱硬化性導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極3の取り出し面に塗布後、150～250℃の低温で熱硬化させることにより、外部電極4を形成する方法である（例えば、特開平6-267784号公報参照）。

- 25 第三の方法は、熱硬化性樹脂に酢酸銀等の熱分解性有機金属体、A g粉末等の導電粒子を混合した熱硬化性導電ペーストを、積層セラミック複合体の内部電極3の取り出し面に塗布後、350℃で熱硬化させることにより、外部電極4を形成する方法である（例えば、特開2000-182883号公報参照）。

いずれの方法においても、得られたコンデンサ素子を基板等へはんだ付け実装する際の接着強度を高めるため、必要に応じて電極層表面にメッキ処理層5が形成される。例えば外部電極の表面に、ワット浴等で電気メッキによりNiメッキ

が施され、その後さらに、電気メッキによりはんだメッキやSnメッキが施される。

5 しかしながら、上記第一の方法で得られた外部電極を有するコンデンサは、高温焼成時に導電ペースト中のガラスフリット成分がコンデンサ素子内部に拡散することにより、ガラス浮きによるメッキ付き不良や、基板へのはんだ付け実装時のクラック発生等の不具合がある。さらにメッキ処理時に焼結体にメッキ液が浸透することにより、静電容量が設計値を下回ったり、絶縁抵抗の劣化が起こる等、コンデンサ性能の信頼性に問題がある。

10 一方、第二の熱硬化性導電ペーストを用いて低温で熱硬化した方法で得られた外部電極を有するコンデンサは、上述の基板への実装時やメッキ処理時の課題は解決し得るが、硬化温度が低いため、導電ペースト中のAg粉末等の導電粒子と内部電極との金属同士の固相拡散が進行せず、内部電極と外部電極の接合不良により設計された静電容量等の電気特性が得られず信頼性に劣る。

15 また、第三の熱分解性有機金属体を含む熱硬化性導電ペーストを用いて形成された外部電極を有するコンデンサは、添加された酢酸銀とアミンにより、ペーストのポットライフが短くなる、耐湿寿命における絶縁劣化が起こる等の不具合がある。

20 本発明は、外部電極の形成及び続くメッキ処理における、従来技術が抱える上述の課題を解決することを目的とする。すなわち、上記熱硬化性導電ペーストの有する内部電極と外部電極の接合性の課題を解決し、基板への実装やメッキ処理に適し、高い信頼性を有する積層セラミック電子部品を提供することを目的とする。

発明の開示

25 本発明は、高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極を有する積層セラミック電子部品に関する。

 本発明は、外部電極を形成する熱硬化性導電ペーストに、従来用いられている高融点の導電粒子に加えて、融点が300℃以下の金属粉末を併用することによ

り、内部電極と外部電極の接合性に優れ、かつ基板への実装やメッキ処理に適した積層セラミック電子部品が得られることを見出したものである。

さらに本発明は、(1) 高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストと、外部電極を設けようとするセラミック複合体を供給し；(2) 該セラミック複合体の内部電極取り出し面に、熱硬化性導電ペーストを印刷又は塗布し；そして(3) (2) で得られた該セラミック複合体を、80℃～400℃、1分～60分で保持し、外部電極を形成することにより得られる、積層セラミック電子部品に関する。

熱硬化性導電ペーストが、従来用いられている高融点の導電粒子に加えて、融点が300℃以下の金属粉末を含むことにより、80℃～400℃程度の低い硬化温度であっても、導電ペースト中の導電粒子と内部電極の金属との固相拡散が進行し、優れた内部電極と外部電極の接合性を得ることが可能となる。

図面の簡単な説明

図1は、積層セラミック電子部品の一例である、積層セラミックコンデンサの模式図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の積層セラミック電子部品は、高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極を有することを特徴とする。本発明に用いる熱硬化性導電ペーストには、所望によりさらに硬化触媒、硬化剤及び／又は有機溶剤等を添加することが出来る。

高融点の導電粒子として、Ag、Cu、Ni、Zn、Al、Pd、Au、Pt又はこれらの合金からなる高融点の金属粉末が挙げられる。これらを単独で用いても、2種以上を併用してもよい。なお、ここで高融点の金属粉末とは、融点400℃以上のものであり、特に600℃以上のものが好ましい。これらの高融点の導電粒子のうち、優れた導電性が比較的容易に得られることから、Cu、Ni、Ag及びAg合金の金属粉末が好ましく、Ag及びAg合金の金属粉末が特に好ましい。Ag合金としては、Agを主成分とするAgCu合金、AgAu合

金、AgPd合金、AgNi合金等が挙げられる。

融点が300℃以下の金属粉末として、Sn、SnZn、SnAg、SnCu、SnAl、SnPb、In、InAg、InZn、InSn、Bi、BiAg、BiNi、BiSn、BiZn又はBiPbが挙げられる。これらを単独で用いても、2種以上を併用してもよい。内部電極と外部電極の接合性の観点から、特にSn及びSn合金の金属粉末が好ましい。

高融点の導電粒子及び融点が300℃以下の金属粉末の形状は、球状、りん片状、針状等、どのような形状のものであってもよい。これらの平均粒子寸法は、印刷又は塗布の後に優れた表面状態を与え、また、形成した電極に優れた導電性を与えることから、0.05～30μmが好ましく、0.1～20μmがより好ましい。なお、ここで平均粒子寸法とは、球状の場合は粒子径、りん片状の場合は粒子薄片の長径、針状の場合は長さのそれぞれ平均をいう。

熱硬化性導電ペースト中の高融点の導電粒子及び融点が300℃以下の金属粉末の配合量は、熱硬化性導電ペーストが良好な印刷適性を示し、得られた電極層が良好な導電性を示すことから、高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂の合計重量に対して、60～98重量%が好ましく、70～95重量%がより好ましい。また融点が300℃以下の金属粉末の配合量は、高融点の導電粒子と融点が300℃以下の金属粉末の合計重量に対し、0.1～20重量%が好ましく、1～20重量%がより好ましく、特に5～20重量%がより好ましい。

熱硬化性導電ペーストに用いられる樹脂は、バインダとして機能するものであり、熱硬化性樹脂を含む。熱硬化性樹脂としては、尿素樹脂、メラミン樹脂、グアニジン樹脂のようなアミノ樹脂；ビスフェノールA型、ビスフェノールF型、フェノールノボラック型、脂環式等のエポキシ樹脂；オキセタン樹脂；レゾール型、ノボラック型のようなフェノール樹脂；シリコーンエポキシ、シリコーンポリエステルのようなシリコーン変性有機樹脂等が好ましい。これらの樹脂は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。またこれらの熱硬化性樹脂と併せて熱可塑性樹脂を使用してもよい。熱可塑性樹脂としては、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、マレイミド樹脂等が好ましい。

樹脂として、常温で液状である樹脂を用いると、希釈剤としての有機溶剤の使用量を低減することが出来るため好ましい。このような液状樹脂としては、液状エポキシ樹脂、液状フェノール樹脂等が例示される。また、これらの液状樹脂に相溶性があり、かつ常温で固体ないし超高粘性を呈する樹脂を、混合系が流動性を示す範囲内でさらに添加混合してもよい。そのような樹脂として、高分子量のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジグリシジルビフェニル、ノボラックエポキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA型エポキシ樹脂のようなエポキシ樹脂；レゾールフェノール樹脂、ノボラックフェノール樹脂等が例示される。

エポキシ樹脂を用いる場合、硬化機構としては、自己硬化性樹脂を用いても、アミン類、イミダゾール類、酸無水物又はオニウム塩のような硬化剤や硬化触媒を用いてもよく、アミノ樹脂やフェノール樹脂を、エポキシ樹脂の硬化剤として機能させてもよい。

熱硬化性導電ペーストに使用されるエポキシ樹脂は、フェノール樹脂によって硬化するものが好ましい。フェノール樹脂としては、エポキシ樹脂の硬化剤として通常用いられるフェノール樹脂初期縮合物であればよく、レゾール型でもノボラック型でもよいが、硬化の際の応力が緩和され、優れた耐ヒートサイクル性を得るためには、その50重量%以上がアルキルレゾール型又はアルキルノボラック型のフェノール樹脂であることが好ましい。また、アルキルレゾール型のフェノール樹脂の場合、優れた印刷適性を得るためには、平均分子量が2,000以上であることが好ましい。これらのアルキルレゾール型又はアルキルノボラック型フェノール樹脂において、アルキル基としては、炭素数1～18のものをを用いることができ、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル、ノニル、デシルのような炭素数2～10のものが好ましい。

これらのうち、優れた接着性が得られ、また耐熱性も優れていることから、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂が好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂の組み合わせが特に好ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂及びレゾール型フェノール樹脂の組み合わせを用いる場合、エポキシ樹脂とフェノール樹脂の重量比が、4：1～1：4の範囲が好ましく、4：1～1：2がさらに好ましい。

熱硬化性導電ペースト中の樹脂の配合量は、印刷適性と、硬化して得られる電極層の導電性から、高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂の合計重量に対して、2～40重量%が好ましく、5～30重量%がより好ましい。

5 熱硬化性導電ペーストは、導電粒子及び樹脂の種類と量を選択し、また必要に応じて希釈剤を用いることにより、所望の電子部品のセラミック複合体に印刷又は塗布する方法に応じて、適切な粘度に調製することが出来る。例えば、スクリーン印刷に用いられる場合、常温における導電ペーストの見掛け粘度は、10～500Pa・sが好ましく、15～300Pa・sがより好ましい。希釈剤としては、
10 有機溶剤が用いられるが、有機溶剤は樹脂の種類に応じて選択され、その使用量は用いられる高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂の種類とその構成比、並びに導電ペーストを印刷又は塗布する方法等により任意に選択される。

有機溶剤としては、トルエン、キシレン、メシチレン、テトラリンのような芳香族炭化水素類；テトラヒドロフランのようなエーテル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロンのようなケトン類；2-ピロリドン、1-メチル-2-ピロリドンのようなラクトン類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、
15 ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、更にこれらに対応するプロピレングリコール誘導体のようなエーテルアルコール類；それらに対応する酢酸エステルのようなエステル類；並びにマロン酸、コハク酸等のジカルボン酸のメチルエステル、エチルエステルのようなジエステル類が例示される。

25 熱硬化性導電ペーストには、このほか、必要に応じて、分散助剤として、ジイソプロポキシ（エチルアセトアセタト）アルミニウムのようなアルミニウムキレート化合物；イソプロピルトリイソステアロイルチタナートのようなチタン酸エステル；脂肪族多価カルボン酸エステル；不飽和脂肪酸アミン塩；ソルビタンモノオレエートのような界面活性剤；又はポリエステルアミン塩、ポリアミドの

ような高分子化合物等を用いてもよい。また、無機及び有機顔料、シランカップリング剤、レベリング剤、チキソトロピック剤、消泡剤等を配合してもよい。

熱硬化性導電ペーストは、配合成分を、ライカイ機、プロペラ攪拌機、ニーダー、ロール、ポットミル等のような混合手段により、均一に混合して調製することが出来る。調製温度は、特に限定されないが、例えば常温、20℃～30℃で調製することが出来る。

このようにして得られた高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストを用いて、本発明の外部電極を有する積層セラミック電子部品は、公知の方法に従って形成される。例えば熱硬化性導電ペーストを、直接、積層セラミックコンデンサのセラミック複合体の内部電極取り出し面に、スクリーン印刷、転写、浸漬塗布等、任意の方法で印刷又は塗布することができる。また必要に応じて、内部電極取り出し面にまず焼成銅電極を形成し、その上に当該ペーストを印刷又は塗布してもよい。通常、硬化後の外部電極の厚さが、好ましくは1～300μm、より好ましくは20～100μmになるような厚さに印刷又は塗布する。有機溶剤を用いる場合は、印刷又は塗布の後、常温で、又は加熱によって、該溶剤を揮散させる。

次いで特に不活性ガス雰囲気下に置くことなく硬化を行い、外部電極を形成する。本発明の熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極は、比較的低温、短時間の硬化により形成することができるが、基板への実装やメッキ処理での十分な信頼性を得るためには、80～400℃、1～60分の硬化により形成することが好ましい。例えばペースト中の樹脂がフェノール樹脂を硬化剤として用いるエポキシ樹脂の場合、150～300℃で、1～60分の硬化を行い、外部電極を得る。

すなわち本発明の積層セラミック電子部品は、(1) 高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストと、外部電極を設けようとするセラミック複合体を供給し；(2) 該セラミック複合体の内部電極取り出し面に、熱硬化性導電ペーストを印刷又は塗布し；そして(3) (2) で得られた該セラミック複合体を、80℃～400℃、1分～60分で保持し、外部電極を形成することにより得られる。このように比較的低温、短時間の硬化

と同時に、導電ペースト中（すなわち、外部電極）の導電粒子と、内部電極の金属との固相拡散が進行し、いわゆる同一又は異なる金属間で拡散接合をしている状態となることにより、優れた内部電極と外部電極の接合性を有するものである。

なお、本明細書で拡散接合とは、「母材（すなわち、導電粒子及び内部電極の金属）自身を溶かすことなく接合する方法又はその状態」を意味すると解する。

本発明で用いられる積層セラミック電子部品のセラミック複合体は、いずれか公知の方法で作製されるものであってよい。なお本発明においてセラミック複合体とは、セラミック層と内部電極層を交互に積層した積層体を焼成したものや、樹脂・セラミックハイブリッド材料と内部電極を交互に積層した積層体をいう。

セラミック層又は樹脂・セラミックハイブリッド材料は、その所望の電子部品に適した性質、例えばコンデンサであれば誘電性、を有するもので、いずれか公知の方法で得られるものであってよい。また内部電極層も特に限定されるものではないが、安価で入手の容易な卑金属、例えばNi、Cu等を内部電極として使用しているものが好ましい。本発明の積層セラミック電子部品は、例えばコンデンサ、コンデンサアレイ、サーミスタ、バリスター、インダクタ並びにLC、CR、LR及びLCR複合部品等であってよい。

得られた積層セラミック電子部品は、基板等へはんだ付け実装する際の接着強度を高めるため、必要に応じて電極層表面にメッキが施される。メッキ処理は公知の方法に従って行なわれるが、環境への配慮からPbフリーメッキが施されるのが好ましい。例えば外部電極の表面に、ワット浴等で電気メッキによりNiメッキが施され、その後さらに、電気メッキによりはんだメッキやSnメッキが施される。

このようにして得られた高融点の導電粒子、300℃以下の融点を有する金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極層にメッキを施した積層セラミック電子部品は、内部電極と外部電極の接合性等、電気特性に優れ、回路基板等への実装に適した有用なものである。

実施例

以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、

これらの実施例によって限定されるものではない。なお、これらの例において、部は重量部を示す。

〔導電ペーストの調製〕

実施例及び比較例で使用した導電ペーストの組成は、以下の表 1 のとおりである。

表 1

	導電ペースト		
	A (焼成型)	B (熱硬化性)	C (熱硬化性)
球状銀粉末 A	50	—	—
球状銀粉末 B	—	75	55
リンペン状銀粉末 C	25	—	—
リンペン状銀粉末 D	—	10	15
ホウ珪酸バリウム系ガラス	5	—	—
錫粉末	—	—	15
エチルセルロース	3.5	—	—
レゾール型フェノール樹脂	—	9.5	9.5
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂	—	5.5	5.5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	—	0.4	0.3
ブチルカルビトールアセタート	9.5	—	—
ブチルカルビトール	—	11.0	9.5

表 1 において、球状銀粉末 A は平均粒子寸法 $0.3 \mu\text{m}$ 、純度 99.5% 以上；球状銀粉末 B は平均粒子寸法 $0.5 \mu\text{m}$ 、純度 99.5% 以上；リンペン状銀粉末 C は平均粒子寸法 $12 \mu\text{m}$ 、純度 99% 以上；リンペン状銀粉末 D は平均粒子寸法 $5 \mu\text{m}$ 、純度 99% 以上（以上銀粉末 A～D はナミックス（株）製のもの、また錫粉末は、球状粉末で平均粒子寸法 $4 \mu\text{m}$ 、純度 99% 以上のものを使用した。またレゾール型フェノール樹脂は数平均分子量 3000、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂は数平均分子量 900 のものを使用した。

表 1 に示す組成に基づいて、粉末、樹脂、添加剤、溶剤等を配合し、ロールミルにより均一になるまで混練した後、さらに溶剤としてブチルカルビトールを加えペースト粘度が $20 \text{Pa}\cdot\text{s}/25^\circ\text{C}$ になるように調整した。

〔積層セラミックコンデンサ試料の作成〕

比較例 1（比較コンデンサ：焼成型電極の作成）

表1に示した組成を有する導電ペーストA（焼成型）を、チップ積層コンデンサのセラミック複合体（2125タイプ、B特性、Ni内部電極、理論容量100nF）の内部電極取り出し面に、焼成後の厚さが50 μ m程度になるように均一に浸漬塗布し、150℃で10分間乾燥した後、大気中で650℃、10分間、その前後に所定温度までの昇温と徐冷に要する時間を含めて約60分間加熱することにより焼成し、外部電極を形成した。続いてワット浴でNiメッキを行い、次いで電気メッキによりSnメッキを行い、チップ積層コンデンサを得た。

比較例2（比較コンデンサ：熱硬化性電極の作成）

表1に示した導電ペーストB（熱硬化性）を、前出のチップ積層コンデンサのセラミック複合体の内部電極取り出し面に、硬化後の厚さが40～80 μ mになるように浸漬塗布し、150℃で10分間乾燥した後、大気中のベルト炉で300℃、10分の硬化を行い外部電極を形成した。続いてワット浴でNiメッキを行い、次いで電気メッキによりSnメッキを行い、チップ積層コンデンサを得た。

実施例1（熱硬化性電極の作成）

表1に示した導電ペーストC（熱硬化性）を、比較例2の条件で塗布、乾燥、硬化、メッキを行い、チップ積層コンデンサを得た。

〔測定〕

上記で得られたチップ積層コンデンサ素子を、ガラスエポキシ基板の銅張り電極上に印刷されたPbフリーハンダペースト上に置き、ハンダペーストが十分溶解するような温度、例えば250～260℃の温度ではんだ接合を行い、電気特性、接合強度の試験試料とした。試料の初期電気特性（静電容量、tan δ ）をAgilent製4278Aで測定し、基板電極との接合強度（せん断強度）をアイコーエンジニアリング製卓上強度試験機で測定した後、耐ヒートサイクル性試験（-55℃/125℃（30分/30分）；141、265及び545サイクル）後の電気特性及び接合強度を同様に測定した。結果を表2に示す。

表 2

			比較例 1	比較例 2	実施例 1
電気特性	静電容量 n F	初期	3	9 0	1 0 0
		1 4 1 サイクル後	3	8 4	9 9
		2 6 5 サイクル後	3	7 4	9 9
		5 4 5 サイクル後	3	5 6	9 8
電気特性	tan δ %	初期	—	1. 5	1. 4
		1 4 1 サイクル後	—	5. 5	1. 4
		2 6 5 サイクル後	—	1 8. 5	1. 4
		5 4 5 サイクル後	—	4 1	1. 4
接合強度	(N)	初期	1 0	1 0	1 0
		1 4 1 サイクル後	1 0	1 0	1 0
		2 6 5 サイクル後	1 0	1 0	1 0
		5 4 5 サイクル後	1 0	1 0	1 0

本発明の実施例で得られたコンデンサの電気特性は、初期及びヒートサイクル後においても静電容量の減少が少なく、コンデンサとして優れていることが示された。一方比較例 1 で得られたコンデンサ（焼成型メッキ下地銀電極）は、接合不良で N i 内部電極とのコンタクトが得られない為、全く電気特性が得られなかった。さらに比較例 2 で得られた従来の熱硬化性導電ペーストから得られたコンデンサは、耐ヒートサイクル性試験（5 4 5 サイクル）後、静電容量は初期値の約 6 0 % にまで減少し、tan δ は初期値の約 3 0 倍まで増加しており、コンデンサとしての信頼性に乏しかった。

また、比較例 2 と実施例 1 で得られたコンデンサの内部電極と外部電極の接合面を、E P M A（X 線マイクロアナリシス）により観察した結果、実施例 1 で得られたコンデンサの内部電極と外部電極の接合面には金属間（導電粒子と内部電極）の拡散接合が確認されたが、比較例 2 のコンデンサには、ほとんど観察されなかった。

実施例 1 a ～ 1 d

熱硬化性導電ペースト中の高融点の導電粒子及び融点 3 0 0℃以下の金属粉末の配合量を変更した場合について検討するため、以下表 3 に示す組成で上記と同

様の方法により、熱硬化性導電ペーストを調製した。熱硬化性導電ペースト中の高融点の導電粒子及び融点300℃以下の金属粉末の配合量は、高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂の合計重量に対して、60～98重量%であった。さらに調製したペーストを用い、実施例1と同様の方法でコンデンサ試料を作成し、その電気特性及び接合強度を測定した。

実施例1a～1dで得られたコンデンサは実施例1と同様、良好な電気特性及び接合強度を示したが、特に、高融点の導電粒子及び融点300℃以下の金属粉末の配合量（表中の金属粉末比）70～95重量%において、より好ましい電気特性及び接合強度を示した。

表3

組成	実施例 1a	実施例 1b	実施例 1	実施例 1c	実施例 1d
球状銀粉末B※	63.4	61.5	55	45.3	38.8
リンペン状銀粉末D※	17.3	16.8	15	12.4	10.6
錫粉末※	17.3	16.8	15	12.4	10.6
レゾール型 フェノール樹脂※	1.3	3.2	9.5	19.0	25.3
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂※	0.7	1.8	5.5	11.0	14.7
2-エチル-4-メ チルイミダゾール	0	0.1	0.3	0.6	0.8
金属粉末比（重量%）	98	95	85	70	60
電気特性					
静電容量（nF）	70	98	100	97	70
tanδ（%）	3.1	1.4	1.4	1.5	3.1
接合強度（N）	5	8	10	10	10

注）表中※は、表1と同義

実施例1e～1g

熱硬化性導電ペースト中の融点300℃以下の金属粉末の配合量を変更した場合について検討するため、以下表4に示す組成で上記と同様の方法により、熱硬化性導電ペーストを調製した。融点が300℃以下の金属粉末の配合量は、高融点の導電粒子と融点が300℃以下の金属粉末の合計重量に対し、1～25重量%であった。さらに調製したペーストを用い、実施例1と同様の方法でコンデ

ンサ試料を作成し、その電気特性及び接合強度を測定した。

実施例 1 e ～ 1 g で得られたコンデンサは実施例 1 と同様、良好な電気特性及び接合強度を示したが、特に融点 300℃以下の金属粉末の配合量（表中の錫粉末比）5～約 20 重量%において、より好ましい電気特性及び接合強度を示した。

表 4

組成	実施例 1e	実施例 1f	実施例 1	実施例 1g
球状銀粉末 B*	66.1	63.4	55	50.1
リンペン状銀粉末 D*	18.0	17.3	15	13.7
錫粉末*	0.9	4.3	15	21.3
レゾール型フェノール樹脂*	9.5	9.5	9.5	9.5
ビスフェノール A 型エポキシ樹脂*	5.5	5.5	5.5	5.5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.3	0.3	0.3	0.3
錫粉末比（重量%）（金属中）	1	5	17.6	25
電気特性				
静電容量（nF）	70	98	100	80
tan δ（%）	3.1	1.5	1.4	2.6
接合強度（N）	5	10	10	10

注）表中※は、表 1 と同義

実施例 2 ～ 9

熱硬化性導電ペースト中の高融点の導電粒子及び／又は融点 300℃以下の金属粉末を、他の金属種（各平均粒子寸法 4～6 μm）に変更した場合について検討するため、以下表 5 及び表 6 に示す組成で上記と同様の方法により、熱硬化性導電ペーストを調製し、さらに調製したペーストを用い、実施例 1 と同様の方法でコンデンサ試料を作成し、その電気特性及び接合強度を測定した。得られたコンデンサは実施例 1 と同様、良好な電気特性及び接合強度を示した。

表 5

組成	実施例2	実施例3	実施例4
球状銀粉末B [※]	55	70	60
リンペン状銀粉末D [※]	15	10	15
融点300℃以下の金属種	Sn/Zn=3/1	In	Sn/Bi=4/1
	15	5	10
レゾール型フェノール樹脂 [※]	6	10	10
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂 [※]	9	5	5
2-エチル-4-メチルイミダゾール	0.3	0.5	0.3
ジエチレングリコールモノブチル エーテル	10	10	10
電気特性 静電容量 (nF)	101	100	101
電気特性 tan δ (%)	1.4	1.4	1.4
接合強度 (N)	10	10	10

注) 表中※は、表1と同義

表 6

組成	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
高融点の導電粒子	Ag/Cu=3/1	Ni	Ag/Zn=3/1	Al	Au
	55	55	55	55	55
リンペン状銀粉末D [※]	15	15	15	15	15
低融点金属: Sn/Zn=3/1	15	15	15	15	15
レゾール型フェノール樹脂 [※]	6	6	6	6	6
ビスフェノールA型 エポキシ樹脂 [※]	9	9	9	9	9
2-エチル-4-メチルイミ ダゾール	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ジエチレングリコールモノブ チルエーテル	10	10	10	10	10
電気特性 静電容量 (nF)	100	100	100	100	100
電気特性 tan δ (%)	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
接合強度 (N)	10	10	10	10	10

注) 表中※は、表1と同義

実施例10～16

実施例1で用いた熱硬化性導電ペーストCの融点300℃以下の金属粉末を、
5 錫粉末からSnAg (9/1)、SnCu (9/1)、SnAl (9/1)、SnPb (9/1)、
InAg (8/2)、InZn (8/2)、BiPb (8/2) 粉末 (平均粒子寸法4～

6 μm) に置き換えた以外は同様の方法で熱硬化性導電ペーストを調製し、さらに調製したペーストを用い、実施例 1 と同様の方法で試料を作成し、その電気特性及び接合強度を測定した。得られたコンデンサは、静電容量が 99 ~ 101 nF、 $\tan \delta$ が 1.4%、接合強度が 10 N と、良好な電気特性及び接合強度を示した。

〔積層セラミックサーミスタ試料の作成〕

比較例 3

特開 2000-357603 に記載の手順に従い、内部電極に Ag-Pd 電極を使用したチップ積層サーミスタのセラミック複合体を作成した。3 × 3 × 5 mm の角柱状の両端子（内部電極取り出し面）に、硬化後の厚さが 40 ~ 80 μm になるよう、前記比較例 1 で使用した焼成型導電ペースト A を浸漬塗布し、150℃で10分乾燥後、600℃でのキープ時間10分で焼成し、外部電極を形成した。続いて得られた外部電極表面に、ワット浴で Ni メッキを行い、次いで電気メッキにより Sn メッキを行い、チップ積層サーミスタを得た。

比較例 4 及び実施例 17

前出のチップ積層サーミスタのセラミック複合体の両端子に、硬化後の厚さが 40 ~ 80 μm になるよう、前記比較例 2 及び実施例 1 で使用した熱硬化性導電ペースト B 及び C を各々浸漬塗布し、150℃で10分乾燥後、大気中のベルト炉で300℃、10分の硬化を行い外部電極を形成した。続いて得られた各々の外部電極表面に、ワット浴で Ni メッキを行い、次いで電気メッキにより Sn メッキを行い、チップ積層サーミスタを得た。

〔測定〕

上記で得られたチップ積層サーミスタ素子を、ガラスエポキシ基板の銅張り電極上に印刷された Pb フリーハンダペースト上に置き、ハンダペーストが十分溶解するような温度、例えば 250 ~ 260℃の温度ではんだ接合を行い、試験試料とした。試料の初期電気特性（抵抗値）を Agilent 製 4278A で測定した後、耐ヒートサイクル性試験（-55℃ / 125℃（30分 / 30分）；1000 サイクル）後の抵抗値を同様に測定した。

表 7

	比較例3	比較例4	実施例17
導電ペースト	A (焼成型)	B (熱硬化性)	C (熱硬化性)
電気特性 抵抗値 (kΩ)	初期		
	1000サイクル後		
	5	6.5	5
	6.3	9	5

本発明の実施例 17 で得られたチップ積層サーミスタは、耐ヒートサイクル試験後も抵抗値に変化が無い、サーミスタとして優れたものであることが示された。
〔積層セラミックバリスター試料の作成〕

比較例 5

特開平 2-58807、特開平 8-97006 等に記載の手順に従い、内部電極に Ag-Pd 電極を使用した酸化亜鉛系積層バリスターのセラミック複合体を作成した。3×3×5mm の角柱状の両端子に、硬化後の厚さが 40～80 μm になるよう、前記比較例 1 で使用した焼成型導電ペースト A を浸漬塗布し、150℃で10分乾燥後、600℃でのキープ時間10分で焼成し、外部電極を形成した。続いて得られた外部電極表面に、ワット浴で Ni メッキを行い、次いで電気メッキにより Sn メッキを行い、チップ積層バリスターを得た。

比較例 6 及び実施例 18

前出のチップ積層バリスターのセラミック複合体の両端子に、硬化後の厚さが 40～80 μm になるよう、前記比較例 2 及び実施例 1 で使用した熱硬化型導電ペースト B 及び C を各々浸漬塗布し、150℃で10分乾燥後、大気中のベルト炉で 300℃、10分の硬化を行い外部電極を形成した。続いて得られた各々の外部電極表面に、ワット浴で Ni メッキを行い、次いで電気メッキにより Sn メッキを行い、チップ積層バリスターを得た。

〔測定〕

上記で得られたチップ積層バリスター素子を、ガラスエポキシ基板の銅張り電極上に印刷された Pb フリーハンダペースト上に置き、ハンダペーストが十分溶解するような温度、例えば 250～260℃の温度ではんだ接合を行い、試験試料とした。試料の初期電気特性（バリスター電圧）を測定した後、湿中加電：85℃、85RH%、1000時間定電流印可後の電気特性（バリスター電圧）

を同様に測定した。クラック発生数は、湿中加電試験後上記試料を50倍の光学顕微鏡で観察した。

表 8

	比較例5	比較例6	実施例18
導電ペースト	A (焼成型)	B (熱硬化性)	C (熱硬化性)
バリスター電圧不良数	15/100	5/100	0/100
クラック数	8/100	0/100	0/100

本発明の実施例18で得られたチップ積層バリスターは、湿中加電試験後もバリスター電圧の変化が少なく、素子本体のクラック発生数も少ない、バリスターとして優れたものであることが示された。

〔LCR積層部品試料の作成〕

比較例 7

特開2002-314455、特開2002-208873、特開平10-312934、特開平6-232005等に記載の手順に従い、LCRを積層した模擬チップで、内部電極にAg電極を使用したLCR積層チップのセラミック複合体を作成した。誘電体、フェライトシートを積層した7×7×5mmの角柱状の両端子に、硬化後の厚さが40～80μmになるよう、前記比較例1で使用した焼成型導電ペーストAを浸漬塗布し、150℃で10分乾燥後、600℃でのキープ時間10分で焼成し、外部電極を形成した。続いて得られた外部電極表面に、ワット浴でNiメッキを行い、次いで電気メッキによりSnメッキを行い、LCR積層部品を得た。

比較例 8 及び 実施例 19

前出のLCR積層チップのセラミック複合体の両端子に、硬化後の厚さが40～80μmになるよう、前記比較例2及び実施例1で使用した熱硬化性導電ペーストB及びCを各々浸漬塗布し、150℃で10分乾燥後、大気中のベルト炉で300℃、10分の硬化を行い外部電極を形成した。続いて得られた各々の外部電極表面に、ワット浴でNiメッキを行い、次いで電気メッキによりSnメッキを行い、LCR積層部品を得た。

〔測定〕

上記で得られたLCR積層部品を、0.8mm厚のFR4基板にハンダペーストが充分熔融するような温度、例えば250～260℃の温度ではんだ接続し、耐ヒートサイクル性試験（-55℃/+125℃（30分/30分）；2000サイクル）を実施した。耐ヒートサイクル性試験前後のアンテナの送受信特性をAgilent製E5071Aネットワークアナライザーで測定し、送信側の挿入損失が1.5dB以上、受信側の減衰率が30dB未満を不良個数として示した。

表 9

	比較例7	比較例8	実施例19
導電ペースト	A (焼成型)	B (熱硬化性)	C (熱硬化性)
耐ヒートサイクル性試験 2000サイクル	7/10	6/10	0/10

本発明の実施例19で得られたLCR積層部品は、耐ヒートサイクル試験後もアンテナ特性に変化が少なく、LCR積層部品として優れたものであることが示された。

産業上の利用性

本発明の熱硬化性導電ペーストにより形成された外部電極を有する積層セラミック電子部品は、低温で硬化が可能のため、従来の焼成型導電ペーストで見られた高温で焼成することによる不具合を発生させることがなく、焼成時に窒素雰囲気を使用することなく積層セラミック電子部品を得ることが出来る。また従来の熱硬化性導電ペーストのように電気特性の劣化を生じることもない。よって電気特性に優れ、基板への実装やメッキ処理に適した積層セラミック電子部品を得ることが可能となった。

請 求 の 範 囲

1. 高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストで形成された外部電極を有する積層セラミック電子部品。
- 5 2. 熱硬化性導電ペースト中の高融点の導電粒子及び融点が300℃以下の金属粉末の配合量が、高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂の合計重量に対して、70～95重量%である、請求項1記載の積層セラミック電子部品。
- 10 3. 熱硬化性導電ペースト中の融点が300℃以下の金属粉末の配合量が、高融点の導電粒子と融点が300℃以下の金属粉末の合計重量に対し、5～20重量%である、請求項1又は2記載の積層セラミック電子部品。
4. (1) 高融点の導電粒子、融点が300℃以下の金属粉末及び樹脂を含む熱硬化性導電ペーストと、外部電極を設けようとするセラミック複合体を供給し；
(2) 該セラミック複合体の内部電極取り出し面に、熱硬化性導電ペーストを印刷又は塗布し；そして
15 (3) (2) で得られた該セラミック複合体を、80℃～400℃、1分～60分で保持し、外部電極を形成することにより得られる、積層セラミック電子部品。
5. 外部電極中の導電粒子と、積層セラミック複合体の内部電極の金属とが、拡散接合している、請求項4記載の積層セラミック電子部品。
- 20 6. 積層セラミック電子部品が、コンデンサ、コンデンサアレイ、サーミスタ、バリスター並びにLC、CR、LR及びLCR複合部品からなる群から選択される、請求項1～5いずれかに記載の積層セラミック電子部品。

1/1

図 1

